

Derivate des Amylbenzols.

Von **F. W. Dafert.**

(Mittheilung aus dem chem. Universitäts-Laboratorium im Convictgebäude.)

Das Amylbenzol $C_6H_5CH(C_2H_5)_2$ wurde 1867 von Lippmann und Luginin[1] aus Benzylidenchlorid und Zinkäthyl erhalten und habe ich vor kurzem[2] seine Bildungsweise aus Benzotrichlorid mitgetheilt.

Ich gebe im Folgenden die Beschreibung einiger Derivate dieses Kohlenwasserstoffes, die ich bis jetzt näher untersucht habe.

Bereitung des Amylbenzols.

Zur Darstellung dieser Substanz wurde in Zinkäthyl im geringen Überschusse und mit dem gleichen Volum Benzol verdünnt, Benzylidenchlorid (S. P. 203°—206° C.) eingetragen. Beide Präparate waren chemisch rein, ersteres nach Gladstone und Tribe,[3] letzteres aus Benzaldehyd und Chlorphosphor bereitet. Der Eintritt der Reaction, der sich durch Zischen und, wenn die Temperatur steigt, durch heftige Dampfentwicklung bemerkbar macht, erfolgt bei starker Abkühlung erst nach längerer Zeit, wesshalb es gerathen erscheint, entweder bei gewöhnlicher Temperatur die Operation zu beginnen oder sogar durch Vorwärmen auf etwa 40° C. die Reaction einzuleiten. Dieselbe geht dann ruhig und regelmässig von statten, wenn man das Chlorid tropfenweise zusetzt und bei starkem Auftreten von Dämpfen wieder auf die gewöhnliche Temperatur abkühlt.

Der Zutritt von Luft in den wegen des Zinkäthyls immer mit Kohlensäure gefüllten Kolben verursacht das Auftreten von

---

1 Lippmann, Luginin. Z. 1867, p. 666.

2 Dafert. Sitzb. d. k. Acad. 1883, Jänn.-Heft p. 460.

3 Gladstone, Tribe. Bd. 6, p. 473.

braunen, harzigen Massen, die sich in dem im Gefässe befindlichen Zinkäthyl ohne Braunfärbung lösen, wenn dasselbe bereits durch Umsetzung entstandenes Zinkchlorid enthält. Das Auftreten dieses secundären Processes beeinträchtigt die Ausbeute bedeutend und ist daher sorgfältig zu vermeiden. Nach beendigter Reaction wurde der erhaltene Brei in salzsäurehältiges Wasser eingetragen und das oben schwimmende blassgelbe Öl mit kohlensaurer Natriumlösung und Wasser gewaschen, filtrirt, getrocknet und nachdem das Benzol am Wasserbade der Hauptmenge nach abdestillirt worden war, fractionirt. Die von 170° bis 190° C., 190° bis 210° C. und von 210° C. bis ausserhalb der Thermometergrenze übergehenden Partien wurden gesondert aufgefangen.

Fraction I von 170° bis 190° C. siedend, eine trübe, gelbe leicht bewegliche Flüssigkeit, enthielt noch chlorhältige Producte, die durch Fractioniren nicht zu entfernen waren, wesshalb sie mit dem doppelten Volum einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Blei im zugeschmolzenen Rohre auf 160° C. erhitzt wurde. Nach zwölfstündigem Erhitzen erwies sich die nun vollständig klare, oben schwimmende Flüssigkeitsschichte als chlorfrei und wurde zur Entfernung von gebildetem Benzaldehyd mit sauerer schwefeligsaurer Natriumlösung geschüttelt. Das nunmehr entchlorte Product wurde nach dem Trocknen mehrmals fractionirt und ging der Hauptmenge nach zwischen 178° bis 180° C. über. Es war das reine Amylbenzol, eine stark lichtbrechende, farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit, deren Dichte bei 21° C. 0·8731 beträgt. Es ist gegen Reagentien sehr widerstandsfähig und löst sich nur in geringer Menge in Schwefelsäure und Salpetersäure. Chromsäuregemisch ist ohne Wirkung. Chromsäure in essigsaurer Lösung oxydirt schwach.

Es entsteht hiebei im ersten Falle immer die Monosulfosäure $C_{11}H_{15}SO_3H$, deren Bariumsalz sich durch Fällen der überschüssigen Schwefelsäure aus der Lösung des Amylbenzols in eben diesem Reagens mit Bariumcarbonat und durch Eindampfen des Filtrats in Gestalt von grossen, perlmutterglänzenden Blättchen erhielt, welche mit $1^1/_2$ aq. krystallisiren und in Wasser und Alkohol schwer löslich sind. Beim Erhitzen zersetzen sich dieselben.

I. 0·4417 Grm. des Bariumsalzes gaben 0·1662 Grm. SO_4Ba.
II. 0·4645 Grm. gaben beim Erhitzen auf 105° C. 0·0197 Grm. Wasser ab.
III. 0·2814 Grm. gaben im Luftstrome verbrannt 0·4432 Grm. CO_2 und 0·1291 Grm. H_2O.
IV. 0·3214 Grm. gaben 0·1200 Grm. SO_4Ba.
V. 0·2651 Grm. gaben 0·0114 Grm. Wasser ab.

In 100 Theilen

	Gefunden					Berechnet für $C_{44}H_{60}S_4O_{12}Ba_2+3aq.$
	I	II	III	IV	V	
Ba.	22·16	—	—	21·99	—	22·16%
C.	—	—	42·90	—	—	42·71%
H	—	—	5·18	—	—	5·34%
aq.	—	4·25	—	—	4·30	4·36%

Die Analysen I—III sind aus einem Salze, das durch Auflösen von $C_{11}H_{16}$ in einem grossen Überschusse von englischer Schwefelsäure dargestellt wurde, während das zu den Analysen IV—V verwendete Präparat aus rauchender Schwefelsäure und dem Kohlenwasserstoff erhalten wurde.

Bei Einwirkung von Salpetersäure auf das Amylbenzol entstehen mit Wasserdampf flüchtige, theils ölige, theils feste, eigenthümlich und lang anhaftend riechende Nitroproducte, welche mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung reducirt als Reductionsproducte, eine Base (deren salzsaures Salz seidenglänzende, weisse Nadeln vorstellt) und einen intensiv purpurrothen Farbstoff liefern, welche noch nicht näher studirt wurden.

Die Ausbeute an Amylbenzol betrug im günstigsten Falle 40% des angewandten Benzylidenchlorids.

Fraction II von 190° bis 210° C. siedend, enthielt der Hauptmenge nach Benzylidenchlorid, welches trotz des überschüssigen Zinkäthyls unverändert geblieben war. Die Umsetzung ist also keine vollständige, sondern bleiben circa zwei Percente des angewandten Chlorids unverändert.

Fraction III von 210° C. an übergehend, war ein dickes rothes Öl mit dem charakteristischen Geruch der Paraffine. Da ich jedoch bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure eine

partielle Zerstörung wahrnahm und das Rückbleiben eines aromatisch riechenden Öls beobachtete, unterzog ich die ganze der Menge nach ziemlich bedeutende Fraction der Behandlung mit rauchender Schwefelsäure. Bei anhaltendem, schwachem Erwärmen blieb ein gelbes Öl zurück, das erst bei stärkerem Erhitzen angegriffen wurde. Ich zog es daher von der unten befindlichen Schwefelsäure ab, löste es in Alkohol und fällte es mit Wasser, um es wenigstens theilweise zu entfärben. Nach dem Trocknen wurde es destillirt, u. zw. in der Retorte und ohne Thermometer, da die Quecksilbersäule rapid an die Thermometergrenze stieg. Das erhaltene Destillat ging wiederholt, derselben Behandlung unterzogen, fast ohne Rückstand über.

I. 0·1100 Grm. gaben im Luftstrome verbrannt 0·3621 Grm. CO_2 und 0·1021 Grm. H_2O.

II. 0·2014 Grm. gaben im Sauerstoffstrome verbrannt 0·6647 Grm. CO_2 und 0·1813 Grm. H_2O.

In 100 Theilen

	Gefunden		Berechnet für $C_{22}H_{30}$
	I	II	
C.	89·73%	90·01%	89.79%
H	10·30%	10·00%	10·21%.

Die beiden Verbrennungen wurden mit verschiedenen Fractionen ausgeführt.

Die Dampfdichte nach Meyer im Bleibade ausgeführt, ergab kein Resultat, da die Substanz unter Abscheidung von Kohle zersetzt wurde.

Die Bestimmungen der Analyse sprechen für einen Kohlenwasserstoff $C_{22}H_{30}$, dessen Auftreten und vermuthliche Constitution sich aus dem Folgenden erklären lässt.

Wenn die Menge der oben erwähnten braunen Krusten, welche durch Einfluss von Sauerstoff bei der Darstellung von $C_{11}H_{16}$ entstehen, zunimmt, so vermehrt sich, wie ich häufig beobachten konnte, das auftretende Quantum des mit der Formel $C_{22}H_{30}$ bezeichneten Körpers, u. zw. auf Kosten des Amylbenzols. Aus dieser Thatsache verbunden mit der Löslichkeit der beobachteten braunen Kruste in zinkchloridhältigem Zinkalkyl, gewinnt

die Annahme an Wahrscheinlichkeit, dass dieser Kohlenwasserstoff $C_{22}H_{30}$ die Constitutionsformel

$$(C_{11}H_{15})—(C_{11}H_{15})$$

besitzt, d. h. entstanden ist, durch Condensation eines sauerstoffhältigen Derivates des Amylbenzols (eben der in Rede stehende braune Körper) durch Zinkchlorid, also vielleicht ein Diamylphenyl ist.

Dasselbe ist ein blassgelbes, eigenthümlich riechendes Öl, das sich mit Alkohol und Äther, nicht aber mit Wasser mischt, über 360° C. siedet und bei 0° C. nicht erstarrt. Schwefelsäure und Salpetersäure lösen es in der Hitze auf, Brom und Jod, letzteres beim Erwärmen, wirken substituirend.

Einwirkung von Brom auf $C_{11}H_{16}$.

Um ein Atom Brom in die Seitenkette des Amylbenzols zu substituiren, wurde in den kochenden Kohlenwasserstoff die entsprechende Menge Brom eingetragen. Die Reaction ist sehr lebhaft und geht ohne Verkohlung vor sich. Die früher farblose Flüssigkeit verwandelt sich in ein schweres, dunkelbraunes, aber trotzdem durchsichtiges Öl, während reichlich Bromwasserstoffsäure entweicht. Nach vollendeter Einwirkung wurde das erhaltene Product mit kohlensaurer Natriumlösung und Wasser gewaschen, filtrirt und getrocknet. Da es unter gewöhnlichen Umständen nicht unzersetzt flüchtig war (sein Destillations- und Zersetzungspunkt liegt bei 188—190° C.), wurde es im Vacuum destillirt. Obgleich das zu Beginn übergehende Öl klar und farblos war, machte sich doch auch hier bald Zersetzung und Abspaltung von Bromwasserstoffsäure bemerkbar, verbunden mit Undurchsichtig- und Braunwerden des Destillats gegen Schluss der Operation. Daher wurden bei Wiederholung der Destillation die ersten klaren Übergänge gesondert aufgefangen und nach dem Waschen und Trocknen der Analyse unterzogen.

0·2076 Grm. gaben 0·1757 Grm. BrAg.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{15}Br$
36·02%	35·24%

Bedenkt man die partielle Zersetzung der Substanz unter Bromwasserstoffsäureabspaltung, so erscheint trotz des um 0·8% zu hohen Ergebnisses der Analyse die Identität mit dem erwarteten Produkt: $C_{11}H_{15}Br$ fast sicher erwiesen. Nach den bis jetzt bekannten Thatsachen[1] ist die Constitution des Bromids der Formel

$$C_6H_5.CH\begin{cases}CH\,Br.CH_3\\CH_2.CH_3\end{cases}$$

entsprechend, also β Bromamylbenzol.

Es ist ein schwach gelb gefärbtes, an der Luft rauchendes, die Augen heftig angreifendes Öl, welches bei 21° C. eine Dichte von 1·2834 besitzt und im Vacuum bei 40 Mm. Druck zwischen 77°—80° C. unter theilweiser Veränderung übergeht. Es spaltet, wie aus den folgenden Versuchen hervorgehen wird, sehr leicht Bromwasserstoffsäure ab.

Einwirkung von H_2O auf $C_{11}H_{15}Br$.

Schon beim blossen Stehen der Halogenverbindung mit Wasser konnte ich eine stattfindende Veränderung wahrnehmen, da sich immer neue Mengen Bromwasserstoffsäure abspalteten und die früher am Boden befindliche Bromidschichte specifisch leichter wurde. Bevor ich diese Beobachtung machte, hatte ich bereits in der Absicht, nach der Methode von Niederist[2] einen Alkohol darzustellen, die anhaltende Einwirkung von kochendem Wasser auf das vorliegende Bromproduct studirt. Bekanntlich fand Niederist, dass derartig behandelte Bromide ihr Brom gegen die Hydroxilgruppe austauschen im Sinne der Gleichung:

$$R.Br + H.HO = R.HO + BrH,$$

also in meinem Falle ein Amylbenzylalkohol entstehen müsste.

---

[1] Man vergleiche Fittig und Kiesow A. 144, p. 282. Das substituirte Chlor tritt in die endständige Methylgruppe, das Brom dagegen gelangt unter sonst gleichen Verhältnissen in ein früheres Glied der Seitenkette (z. B. bei Äthylbenzol $C_6H_5CH_2CH_3$ kommt dem Chlorproducte die Formel $C_6H_5CH_2CH_2Cl$, dem Bromproducte aber $C_6H_5CHBrCH_3$, zu). Dass in unserem Falle das Brom den am schwersten zu substituirenden dritten Wasserstoff der direct an den Kern gelagerten Methylgruppe vertritt, ist mehr als unwahrscheinlich. Siehe übrigens p. 328.

[2] Niederist A. 196. p. 353.

In einem geräumigen Kolben wurden zwei Liter Wasser zum Kochen erhitzt und nach dem Verbinden mit dem Rückflusskühler 20 Grm. Bromid tropfenweise eingetragen und immer mit der neuerlichen Zugabe gewartet, bis der zuerst am Boden befindliche Tropfen an die Oberfläche gestiegen. Setzt man die ganze zu verarbeitende Menge auf einmal zu, so bedeckt sie den Boden des Gefässes und es werden in Folge plötzlicher, stürmischer Reaction, sowie Auftreten von Siedeverzug die Kolben leicht zertrümmert. Nach beendigter Operation erhitzte ich noch circa 12 Stunden und wurde dann die oben schwimmende Schichte, ein gelbes, angenehm riechendes Öl vorsichtig abgehoben, während der rückbleibenden Flüssigkeit die in geringer Menge gelösten Bestandtheile durch Äther extrahirt werden können. Nach dem Waschen und Trocknen wurde die, wie sich ergab, noch bromhältige Flüssigkeit mit Natrium im Rohre tagelang auf 170° bis 180° C. erhitzt und ging dann vollständig entbromt zwischen 175°—180° C. der Hauptmenge nach über. Diese Thatsache erschien mir bei Vergleichung der Siedepunkte der isomeren Alkohole, die alle bedeutend höher liegen, mit der Vermuthung nicht in Einklang zu bringen, dass ich es hier mit dem gesuchten Amylbenzylalkohol zu thun habe. Die mit dem Producte ausgeführte Verbrennung bestätigte die Berechtigung meiner Zweifel.

0·2006 Grm. gaben im Sauerstoffstrome verbrannt 0·6625 Grm. CO_2 und 0·1746 Grm. H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{14}$
C.	90·09%	90·41%
H	9·70%	9·59%.

Sonach hatte ich es hier mit einem der Styrolreihe angehörigen Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{14}$ oder vielleicht mit einem polymeren desselben $(C_{11}H_{14})_x$ zu thun.

Derselbe musste auch aus dem Bromid auf dem gewöhnlichen Wege:

$$C_{11}H_{15}Br + KOH = BrK + H_2O + C_{11}H_{14}$$

zu erhalten sein und untersuchte ich daher, um durch Vergleichung die Identität der beiden Producte zu constatiren, die

Einwirkung von KOH auf das Bromid des Amylbenzols.

Ich erhitzte dasselbe mit dem doppelten Volum alkoholischer Kalilösung im zugeschmolzenen Rohre am Wasserbade und war die Reaction nach circa 4 Stunden beendigt. Aus dem schweren Bromid war eine leicht bewegliche, oben schwimmende Schichte geworden und reiche Ausscheidung von Bromkalium bemerkbar. Die gewaschene und getrocknete Flüssigkeit wurde mittelst Natrium durch Erhitzen im Rohre auf circa 200° C. entbromt und ging bei dem darauffolgenden wiederholten Fractioniren fast vollständig in zwei Partien über, die eine von 173°— 177° C., die zweite von 208°—212° C. siedend. Anfangs ging das ganze Product bei circa 180°—185° C. über und bei jedem neuen Destilliren konnte eine ziemlich bedeutende Menge des niedrig siedenden Antheils dem höher siedenden zugetheilt werden, was auf Rechnung einer beim Siedepunkte stattfindenden Polymerisation zu setzen ist, wie sich später ergeben wird.[1] Der grösste Theil des Amenylbenzols, wie ich den neuen Kohlenwasserstoff benennen will,[2] geht jedenfalls schon bei der Behandlung mit Natrium im zugeschmolzenen Rohr in das Diamenylbenzol über.

Amenylbenzol und Diamenylbenzol.

Sowohl das durch Einwirkung von Wasser, als von alkoholischer Kalilauge auf das Bromid $C_6H_5C_5H_{10}Br$ erhaltene Präparat ist ein im reinen Zustande stark lichtbrechendes Liquidum von angenehmem, aromatischen, lange anhaftenden Geruche, dessen Siedepunkt bei 173° C. liegt, das sich aber sehr leicht polymerisirt und dann als Gemenge von 173° bis 208° C. übergeht, während die, wie die nachfolgenden Bestimmungen ergeben werden, von 208°—212° C. destillirenden Mengen mit der Modification $C_{22}H_{28}$ Diamenylbenzol identisch sind.

I. 0·1539 Grm. der von 175°—177° C. siedenden Fraction ergaben im Sauerstoffstrome verbrannt 0·5120 Grm. CO_2 und 0·1300 Grm. H_2O.

---

[1] Vgl. auch Perkins Vinylisopropylbenzol. J. of the chem. S. 1877, p. 660.

[2] Der in Beilsteins Handbuch eingeführten Nomenclatur entsprechend. Ebendort p. 1193.

II. 0·1901 Grm. der von 208°—212° C. siedenden Fraction gaben 0·6288 Grm. CO_2 und 1675 Grm. H_2O.

III. 0·1560 Grm. eben derselben Substanz gaben 0·5166 Grm. CO_2 und 0·1368 Grm. H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Gefunden III	Berechnet für $C_{11}H_{14}$
C	.90·73	90·21	90·30	90·41%
H.	9·37	9·78	9·76	9·59%.

Die Dampfdichten wurden nach Meyer bestimmt und folgende Resultate erhalten:

I. 0·1392 Grm. der von 173°—177° C. siedenden Substanz gaben bei einem Barometerstande von 718·8 Mm. (corr. und auf 0° red.) 14·5 Ctm. Luft von der Temperatur $t = 17°$, als sie im Naphtalindampf erhitzt wurden.

II. 0·1392 Grm. desselben Körpers im Naphtalindampf erhitzt gaben bei einem Barometerstande von 717·4 Mm. (corr. und auf 0° reducirt) 14·6 Ctm. Luft von 16° C.

III. 0·1728 Grm. der von 208°—210° siedenden Flüssigkeit gaben im Dampf des Acetanilids erhitzt 15·3 Ctm. Luft, wobei $B_0 = 717·7$ Mm. und $t = 18°$ war.

IV. 0·1724 Grm. eben dieser Substanz verdrängten im Dampfe des Acetanilids 11·9 Ctm., wobei $B_0 = 718·4$ Mm. und $t = 16°$ war.

V. 0·1355 Grm. des von 173°—177° C. übergehenden Kohlenwasserstoffes verdrängten im Bleibade erhitzt 30·3 Ctm. Luft. $B_0 = 711·2$ Mm., $t = 16°$. Zersetzung sichtbar.

VI. 0·1728 Grm. des von 208°—210° siedenden Productes gaben bei der Temperatur des schmelzenden Bleis und bei $B_0 = 711·3$ Mm. und $t = 16°$ 27·2 Ctm. verdrängte Luft. Zersetzung sichtbar.

Sonach gefunden:

Fraction S.P.	Gefundene Dampfdichten bei 218° C.	Gefundene Dampfdichten bei 295° C.	Gefundene Dampfdichten bei ca. 325° C.	Berechnete D.D.
173°—177° C. ($C_{11}H_{14}$)	I. 8·505 II. 8·528[1]		V. 3·952(?)	5·057
208°—212° C. ($C_{22}H_{28}$)		III. 10·152 IV. 10·215	IV. 3·990(?)	10·114

Die ungesättigte Verbindung $C_{11}H_{14}$ konnte ich aus den oben angeführten Gründen nicht rein erhalten, wohl aber die von 208° bis 210° übergehende, gesättigte. Die von 173°—200° destillirenden Gemenge absorbirten unter Verschwinden der Bromfarbe mit Zunahme des Siedepunktes abnehmende Mengen Brom und addiren es wohl dem Charakter der Verbindung entsprechend zu $C_{11}H_{14}Br_2$. Dieses Bibromid stellt ein die Augen heftig angreifendes Öl vor, welches ich bis jetzt nicht in analysenfähigem Zustande erhalten konnte und dem Kalilauge Brom entzieht. Auf Diamenylbenzol ist Brom in ätherischer Lösung ohne Wirkung, während es beim Erhitzen substituirend wirkt. Der Kohlenwasserstoff ist leicht in Alkohol und Äther löslich und hat die von 173—177° C. siedende Fraction eine Dichte $D = 0·8458$ bei 23° C. und die von 208°—212° C. übergehende Partie eine solche $D = 0·9601$ bei 23° C.

Nach seiner Synthese aus dem Bromid

$$C_6H_5CH\langle\begin{matrix}CHBr\,CH_3\\CH_2CH_3\end{matrix}$$

kommen dem Amenylbenzol und seinem Polymeren die folgenden Constitutionsformeln zu:

$$C_6H_5 . CH\langle\begin{matrix}CH : CH_2\\CH_2 . CH_3\end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} & CH_3 & & CH_3 & \\ & | & & | & \\ & CH_2 & & CH_2 & \\ & | & & | & \\ C_6H_5 . & CH & & CH & . C_6H_5 \\ & | & & | & \\ & CH & — & CH & \\ & | & & | & \\ & CH_2 & — & CH_2 & \end{matrix}$$

[1] Also ein Gemenge aus $C_{11}H_{14}$ und $C_{22}H_{28}$.

Die beobachtete Polymerisationsfähigkeit dieses Kohlenwasserstoffes bestätigt die Perkin'sche Ansicht,[1] dass nur diejenigen Kohlenwasserstoffe die Eigenschaft des leichten Polymerisirens besitzen, welche die Gruppe — $CH:CH_2$ enthalten. Jedenfalls spricht auch diese Thatsache gegen die schon an und für sich unwahrscheinliche Annahme, dass das Brom in der dem Kerne nächststehenden Methylgruppe den 3. Wasserstoff substituirt habe.

Die Ausbeute an Amenylbenzol und Diamenylbenzol beträgt höchstens 20% des angewandten Amylbenzols.

Oxydation des Amenyl- und Diamenylbenzols.

Schwefelsäure und chromsaures Kalium, sowie Chromsäure in wässeriger Lösung wirken auf den vorliegenden Kohlenwasserstoff nur sehr schwach ein.

5 Grm. der von 173° — 177° C. siedenden Fraction wurden in Eisessig gelöst und CrO_3 zugesetzt, bis die Flüssigkeit sich auf Wasserzusatz nicht mehr trübte. Die Reaction verlief stürmisch und ergab als Oxydationsproduct der Hauptmenge nach Benzoësäure, welche durch ihren Schmelzpunkt (120° C.) und ihr Verhalten gegen Reagentien identificirt wurde. Äther hatte ausserdem noch ziemlich viel Essigsäure extrahirt, welch' letztere mit Ammoniak abgesättigt wurde. Das gebildete Gemenge von Ammoniumverbindungen war geruchlos und wurde im Wasser gelöst durch wenig Salzsäure zersetzt, worauf sich reichliche Ausscheidung von Benzoësäure bemerkbar machte. Das geringe Auftreten eines zu Thränen reizenden Geruches konnte ich bei dieser Operation bis zur Zugabe von Ammoniak constatiren, ohne aber denselben irgend wie verfolgen zu können, wesshalb ich ihn auch nicht weiter beachtete.

Als dagegen 5 Grm. Diamenylbenzol (S. P. 208° — 212° C.) der gleichen Behandlung unterzogen wurden, extrahirte Äther nach vollendeter Einwirkung neben Essigsäure und Benzoësäure der Hauptmenge nach eine grünlich gefärbte, krystallinische Substanz, die schon bei gewöhnlicher Temperatur einen furchtbaren, die Augen aufs heftigste und anhaltend angreifenden

[1] Perkin. Chem. News 1877, p. 271.

Geruch verbreitet und in Wasser ganz unlöslich, in Alkohol schwer, in Äther leicht löslich ist. Sie wurde mit Wasser längere Zeit gekocht, heiss filtrirt, um etwa noch vorhandene Benzoësäure zu entfernen und in Alkohol gelöst. Auf Zusatz von wenig Wasser wurden fast weisse Flocken gefällt, welche getrocknet bei 164° C. (uncorr.) schmelzen und den heftigen Geruch der direct erhaltenen Substanz aufweisen. Mit wässerigem Ammoniak verschwindet der Geruch und löst sich die Substanz unter Abscheidung einer weissen, krystallinischen Masse, beim Eindampfen mit Salzsäure am Wasserbade entstehen farblose Nadeln.

0·1098 Grm. gaben im Sauerstoffstrome verbrannt 0·1827 Grm. CO_2 und 0·0423 Grm. H_2O. Schwacher, chromhaltender Rückstand im Schiffchen.

In 100 Theilen

	Gefunden
C.	45·39%
H.	4·25%.

Wegen des bevorstehenden Semesterschlusses bin ich jetzt nicht in der Lage, die Untersuchung über die Natur dieses Körpers weiter fortzusetzen und muss ich es vorläufig dahingestellt bleiben lassen, welcher Reihe von Verbindungen derselbe angehört.

In Anbetracht der grossen Neigung des vorliegenden Kohlenwasserstoffes sich zu polymerisiren und der Beständigkeit des entstehenden Diamenylbenzols, erscheint selbst die Möglichkeit nicht ganz ausgeschlossen, dass das Kohlenstoffviereck

$$\begin{array}{ccc} | & & | \\ HC & - & CH \\ | & & | \\ H_2C & - & CH_2 \end{array}$$

intact bleibt und wir bei der Oxidation zu Derivaten des Tetrols gelangen.

Schlussbetrachtung.

1. Amylbenzol: $C_6H_5CH(C_2H_5)_2$ ist eine gegen Schwefel-, Salpeter- und Chromsäure sehr beständige Verbindung, welche

nach erfolgtem Eintritte von Brom in die Seitenkette sehr leicht unter Bildung eines ungesättigten Kohlenwasserstoffes BrH abspaltet. Daher auch

2. die Niederist'sche Reaction in diesem Falle nicht der Regel entsprechend verläuft, sondern das Wasser hier die Rolle der alkoholischen Kalilauge spielt:

$$C_6H_5C_5H_9H, Br + H'HO = C_6H_5C_5H_9 + BrH' + H, HO$$

und die Existenz eines Alkohols fraglich erscheint.

3. Das Verhalten des Kohlenwasserstoffs gegen Brom und weiters gegen Wasser resp. alkoholische Kalilösung hat die Entstehung folgender Derivate zu Folge:

a) Monobromamylbenzol, flüssig, S.P. 77°—80° C. bei 40 Mm. Druck.

b) Amenylbenzol, flüssig, S. P. 173° C. (wobei es polymerisirt wird).

c) Diamenylbenzol, flüssig, S. P. 208°—212° C.

d) Das Bibromid: $C_{11}H_{14}Br_2$, flüssig (noch nicht rein erhalten).

Ausserdem sind Derivate untersucht:

a) Eine Monosulfosäure identificirt durch ihr Bariumsalz, mit $1^1/_2$ aq kristallisirend.

b) Ein Kohlenwasserstoff $C_{22}H_{30}$ (?) flüssig. S. P. über 365° C.

4. Die dem Amenylbenzol zukommende Eigenschaft des leichten Polymerisirens ist ein neuerlicher Beweis für die Existenz eines, wie schon erwähnt von Perkin zuerst ausgesprochenen[1] Gesetzes: „Die die Gruppe —CH : CH_2 enthaltenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-14} haben die Fähigkeit sich zu polymerisiren."

5. Die Oxydation unter sonst gleichen Bedingungen verläuft höchst wahrscheinlich bei der ungesättigten Modification $C_{11}H_{14}$ anders, als bei der gesättigten $C_{22}H_{28}$.

Ich werde die Untersuchungen über diesen Gegenstand ehebaldigst wieder aufnehmen und meine Aufmerksamkeit in erster Linie auf den Verlauf der Oxydation beim Diamenylbenzol richten.

---

[1] Perkin. Chem. News 1877, p. 211.

Mit Freuden ergreife ich die Gelegenheit, Herrn Prof. Dr. E. Lippmann, meinem hochverehrten Lehrer, nicht nur den herzlichsten Dank für die mir erwiesene Theilnahme und Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit, sondern auch für die liebenswürdige Aufnahme in sein Laboratorium zu sagen. [1])

Wien, im Juni 1883.

---

1 Nach Abschluss der vorliegenden Arbeit kommt mir Schramm's Abhandlung: „Über die Einwirkung von Brom auf Kohlenwasserstoffe mit einer gesättigten Seitenkette" (A. Ch. Ph. 218, p. 383) zu Gesichte. Meine Untersuchungen bestätigen bezüglich des Diaethyltoluols Schramm's Resultate und wird der beim Monobromamylbenzol um 0·8% zu hohe Bromgehalt wohl auf Rechnung einer Beimengung von Bibromid zu setzen sein, wie ich an der betreffenden Stelle angedeutet habe. Da Schramm keine Dampfdichten angibt und nie eine Polymerisation erwähnt, scheinen seine ungesättigten Kohlenwasserstoffe, welchen in keinem Falle die Gruppe $-CH:CH_2$ zukommt, nicht die Fähigkeit zu haben Polymere, zu bilden und ist dies — vorausgesetzt, dass nicht nachträgliche Versuche das Gegentheil beweisen — eine neuerliche Unterstützung für die in der Schlussbetrachtung diesbezüglich entwickelte Ansicht.